

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-249922

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

B29C 49/08  
B29C 49/22  
B65D 65/42  
B65D 81/28  
C08K 5/36  
C08L 23/10  
// B65D 1/02  
B29L 22:00

(21)Application number : 09-059072

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1997

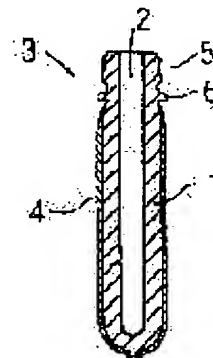
(72)Inventor : UMEYAMA HIROSHI  
OCHIAI SHINYA

## (54) CONTAINER WITH ANTIBACTERIAL PROPERTY AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To eliminate decomposition of antibacterial agent even in a container using resin having high melting temperature by heating a preform provided with an OP agent layer containing the antibacterial agent on an outer surface of the preform, and orientation blow molding it, thereby thinning the OF agent layer.

**SOLUTION:** A preform 2 is coated on its surface with an OP agent solution 8 containing antibacterial agent to obtain a preform 3 having an OP agent layer containing the antibacterial agent. The preform 3 is orientation blow molded by a normal orientation blow molding machine. First, the preform 3 having the OP agent layer is heated by an infrared heater or contact heating. Thus, a surface temperature of a body 7 with a bottom is raised, for example, to 100 to 150°C, and then slowly cooled. In the case of PET resin, it is lowered to an orientation temperature of, for example, 70 to 100°C, thereby making the temperature distribution of the body 7 uniform. Thereafter, an orientation rod and compressed air are used together to be orientation blow molded.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.10.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2001-21343
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	29.11.2001
[Date of extinction of right]	

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The container which is a container which prepared the thin film-ized OP agent layer containing an antimicrobial agent in the outside surface of a container, and has antibacterial [ which is characterized by thin-film-izing OP agent layer by heating and carrying out extension blow molding of the preforming which prepared OP agent layer containing an antimicrobial agent to the outside surface of preforming ].

[Claim 2] The container which has antibacterial [ which is characterized by preparing the thin film-ized OP agent layer of the container which has antibacterial / in claim 1 / in the neck or pars basilaris ossis occipitalis in an outside surface of a container, or a neck and a pars basilaris ossis occipitalis ].

[Claim 3] The manufacture approach of a container of having antibacterial [ which coats the outside surface of preforming with OP agent containing an antimicrobial agent, prepares OP agent layer, heats and carries out extension blow molding of the preforming which has this OP agent layer, and is characterized by thin-film-izing OP agent layer ].

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention controls in more detail generating by the microorganism at the time of being put on the bottoms of a humid condition, such as a bathroom and a washroom, which is slimy and becomes blackish about the container which holds a shampoo, a rinse, liquid soap, a detergent, etc. and has antibacterial, and its manufacture approach, or relates to the container which has antibacterial to harmful microorganisms, such as an E. coli bacillus, MESHICHIRIN resistance Staphylococcus aureus, etc. adhering to container external surface, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] a container is twisted to the microorganism generated in the outside surface of a container, when put on the bottoms of a humid condition, such as a bathroom and a washroom, -- slimy -- black -- finishing -- in order to control and to give an antibacterial action to harmful microorganisms, such as an E. coli bacillus, MESHICHIRIN resistance Staphylococcus aureus, etc. adhering to the outside surface of a container, making an antimicrobial agent contain in the resin of a container is performed. As an antimicrobial agent, they are the fourth class ammonium system drugs, such as benzalkonium ion and cetyl pyridinium ion, and the 2-n-octyl -4. - Iso thiazoline -3 - Thiazoline system drugs, such as ON, alt.- They are phenol system drugs, such as phenylphenol (OPP), thiabendazole (TBZ), zinc pilus thione (ZPT), etc. These containers create a direct-blow-molding method or preforming which is the precursor of a container, reheat this preforming, and are made after inserting into metal mold by the cold-parison blow molding method which makes a container from the blow molding which blows air (blow). Polyolefin resin is used as resin of the container which does not make an antimicrobial agent contain, and, recently, polyester system resin is used more often.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the container which made the antimicrobial agent contain, since the antimicrobial agent distributes and contains in the whole resin layer of a container and work of an antimicrobial agent is useless, using a container as a multilayer container, adding an antimicrobial agent only in the resin layer which forms the outermost layer, and not making an antimicrobial agent useless is also performed. However, if there is a certain amount of [ the outermost layer ] thickness even if such, the antimicrobial agent of the inside part of the outermost layer cannot discover a function, but is useless. In the usual blow molding, a layer ratio setup of the outermost layer was usually about 10%, and if it was going to lower a layer ratio rather than this, since it would produce a film piece and the part in which an antimicrobial agent layer does not exist would arise, in order to make it thin, it had a limitation. For this reason, to thin-film-ize an antimicrobial agent layer and to use an antimicrobial agent efficiently was desired.

[0004] Moreover, when the antimicrobial agent was made to contain and it was going to perform blow molding into resin, the thermal resistance of an antimicrobial agent became a problem and there was a trouble that an antimicrobial agent could not be used, by resin with the high melting temperature of polyester system resin etc. That is, the heat-resistant temperature (temperature into which an antibacterial component is not decomposed) of an antimicrobial agent is about 230 degrees C or less. In polyolefin resin, since blow molding temperature is 180 degrees C - about 230 degrees C and preforming molding temperature and blow molding temperature are fabricated in a direct-blow-molding method in a cold-parison blow molding method at temperature lower than 180 degrees C - 230 degrees C, an antibacterial component is not decomposed. However, molding temperature is more than 260 degree C (from 260 degrees C or more of usual up to 300 degrees C), and, for example in polyethylene terephthalate (PET) resin, also in a cold-

parison blow molding method, preforming molding temperature is 260 degrees C or more, and in polyester system resin, by the direct-blow-molding method, although blow molding temperature is 230 degrees C or less, if the above-mentioned antimicrobial agent is added, an antibacterial component will be decomposed. [0005] It is possible to use it on the other hand, applying the coating containing an antimicrobial agent to the outside surface of the fabricated container instead of the container which fabricated preforming which prepared into resin the resin layer which made the antimicrobial agent contain at the outside surface. However, it applies that the configuration of the fabricated container is complicated, and unevenness is made.

[0006] Thin-film-ized OP layer to which this invention contains an antimicrobial agent on the outside of a container in view of the above-mentioned trouble is prepared, an antimicrobial agent is used efficiently, and it aims at offering the container which an antimicrobial agent does not decompose and has antibacterial, and its manufacture approach also in the container which used resin with the high melting temperature of polyester system resin etc.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned technical problem in this invention, it is the container which prepared the thin film-ized OP agent layer which contains an antimicrobial agent in the outside surface of a container in claim 1 first, and it considers as the container which has antibacterial [ which is characterized by thin-film-izing OP agent layer ] by heating and carrying out extension blow molding of the preforming which prepared OP agent layer containing an antimicrobial agent to the outside surface of preforming.

[0008] Moreover, in claim 2, it considers as the container which has antibacterial [ which is characterized by preparing the thin film-ized OP agent layer of the container which has antibacterial / in claim 1 / in the neck or pars basilaris ossis occipitalis in an outside surface of a container, or a neck and a pars basilaris ossis occipitalis ].

[0009] Moreover, it considers as the manufacture approach of a container of having antibacterial [ which coats OP agent which contains an antimicrobial agent in the outside surface of preforming in claim 3, prepares OP agent layer, heats and carries out extension blow molding of the preforming which has this OP agent layer, and is characterized by thin-film-izing OP agent layer ].

[0010] By having taken the means of this invention, by carrying out the extension blow of the preforming which prepared OP agent layer containing an antimicrobial agent on preforming, thin film-ization of an antimicrobial agent layer is attained, there is no futility of an antimicrobial agent, and it can use effectively with a cold parison process. Moreover, it notes that a cold parison process can do blow molding temperature lower than the molding temperature of direct blow molding. Resin with the high melting temperature of polyester system resin etc. also creates preforming with the usual molding temperature (higher than the heat-resistant temperature of an antimicrobial agent). The container which has antibacterial can be manufactured by preparing in preforming OP agent layer which contains an antimicrobial agent by coatings, such as dip coating, and reheating and (lower than the heat-resistant temperature of an antimicrobial agent) carrying out blow molding of this preforming.

[0011]

[Embodiment of the Invention] It explains per gestalt of operation of this invention below. A detail is explained for the container which has antibacterial [ of this invention ] about the manufacture approach using drawing. Drawing 1 is a container which has antibacterial [ which is a final product ]. As shown in drawing 2 , it changes from the flange 6 and the closed-end drum section 7 which play the role of the screw section 5 and the preforming 2 support at the time of extension shaping to preforming 2. The approach of carrying out injection molding, extrusion molding, compression molding, or machining as the manufacture approach of preforming 2 may be mentioned, and these approaches of put together may be used.

[0012] Activation, such as frame processing, corona treatment, and ozonization, is performed for the outside surface of the closed-end drum section 7 of preforming 2, and OP agent containing an antimicrobial agent can be coated, and it processes in order to strengthen an adhesive property.

[0013] As shown in drawing 3 , OP agent solution 8 containing an antimicrobial agent is applied to the front face of this processed preforming 2 with means, such as a dipping former. Thus, the preforming 3 which was able to prepare OP agent layer containing an antimicrobial agent as shown in drawing 4 R> 4 is obtained.

[0014] The usual extension blow molding machine performs extension blow molding of the preforming 3 which was able to prepare this OP agent layer. First, after heating the preforming 3 which was able to prepare OP agent layer with heating or contact heating at an infrared heater and raising the skin temperature

of the closed-end drum section 7 at 100-150 degrees C, this preforming 2 is annealed, by 70-100 degrees C and PP resin, the extension temperature of each 110-130-degree C resin is made to carry out a temperature fall, and the temperature distribution of the closed-end drum section 7 are equalized at PET. As shown in drawing 5 after an appropriate time, the extension rod 12 and a compressed air are used together, and extension blow molding is performed. Thus, the last mold goods (container which has antibacterial) as shown in drawing 1 are obtained.

[0015] The pressure and speed of an extension rod are usually 3 - 20 kgf/cm<sup>2</sup>, although it is dependent also on the configuration of the preforming 2 to be used, and the configuration of the last mold goods. An extension rod can be moved at a pressure and the speed of 2 - 50 cm/s. The compressed air to be used can set up primary blow pressure and secondary blow pressure, and, for primary blow pressure, 1 - 10 kgf/cm<sup>2</sup> and secondary blow pressure are 10 - 40 kgf/cm<sup>2</sup>. It can consider as the setting pressure of extent. In addition, primary blow pressure and secondary blow pressure are not the things which do not necessarily need to divide and are depended on a single pressure and which can also carry out extension blow molding and limit the shaping approach, either.

[0016] Specifically, polyolefine system resin, such as polyester system resin, such as polyethylene terephthalate (PET) and polyethylenenaphthalate (PEN), polypropylene (PP), polyethylene, and amorphism polyolefine, a polyacrylonitrile, a polycarbonate, etc. are mentioned that what is necessary is just the giant molecule in which extension blow molding is possible as an ingredient for extension blow bottles used for this invention. A well-known additive, for example, an ultraviolet ray absorbent, a plasticizer, lubricant, a coloring agent, a crystalline-nucleus agent, an antistatic agent, etc. may be included in these plastics.

[0017] Thin-film-ized OP agent layer which is prepared on a container is explained. In case the extension blow of the coated preforming is carried out as an OP agent, a polyvinyl alcohol system (PVA), an ethylene acetic-acid vinyl copolymer saponification object system (EVOH), a polyvinylidene chloride system (PVDC), etc. are specifically mentioned that what is necessary is just a thing with the extension fitness to which a coating layer does not crocodile.

[0018] As an usable antimicrobial agent, the fourth class ammonium system drugs, such as benzalkonium ion and cetyl pyridinium ion, 2-n-octyl -4 - Iso thiazoline -3 - Thiazoline system drugs, such as ON, Alt.- Although it is phenol system drugs, such as phenylphenol (OPP), thiabendazole (TBZ), zinc pilus thione (ZPT), etc., in addition it is possible to also use the antimicrobial agent containing silver or complex ion. Since these antimicrobial agents produce discoloration by light, using for a container outer layer is not desirable. If an example is given, in the case of the fourth class ammonium system antimicrobial agent, about 2.5 % of the weight is desirable [ the addition concentration to OP agent of an antimicrobial agent ], although it changes with each antimicrobial agents from 0.02 % of the weight as active principle concentration. Moreover, 2-n-octyl -4 - Iso thiazoline -3 - ON and alt.- In the case of phenylphenol, 0.1 % of the weight is suitable from 0.01 % of the weight.

[0019] the liquid from a viewpoint stop the amount of the antimicrobial agent used although the part which coats the OP agent containing an antimicrobial agent has it from the purpose say when it is slimy to make it the preforming 2 whole and it suppresses generating which becomes blackish -- it may coat preponderantly to the part where the pars basilaris ossis occipitalis which contacts directly the month which is slimy whom and becomes blackish, and which is easy to generate, a neck or a floor, a shelf, etc., and is hard drying on them is slimy, and becomes blackish and which is easy generating. [ desirable ]

[0020]

[Example] An example explains this invention to a detail below.

<Example 1> Except having not used an antimicrobial agent for the container and the example 2 of a comparison which mixed the antimicrobial agent directly at the PET other than the container of the <<container creation>> example 1, and carried out preforming creation and which carried out extension blow molding to the example 1 of a comparison as an example of a comparison, the same actuation as an example 1 was performed and the container was created. Injection molding of the PET (IV=0.70) was carried out with the cylinder temperature of 280 degrees C, and the die temperature of 20 degrees C, and 3.4mm in the flange 6 with a diameter of 27mm, with a diameter of 25mm closed-end drum section 7 die length of 108mm, and thickness and the 21g preforming 2 ( drawing 2 ) were obtained. By making this preforming 2 into activation, frame processing was performed and 58 dynes cost whenever [ wetting ]. The PVA solution containing an antimicrobial agent was used as an OP agent solution 8. Addition of what used as benzalkonium ion the fourth class ammonium system antimicrobial agent which supported benzalkonium ion according to the ion exchange to the Tripoli phosphoric acid as an antimicrobial agent (an antimicrobial agent A is called henceforth) was used and carried out 0.5% of the weight (weight % to Solid PVA). This

OP agent solution 8 was put into the cistern 9, and preforming 2 was dipped in this OP agent solution 8 ( drawing 3 R> 3), and it pulled up, dried, and the preforming 3 ( drawing 4 ) which prepared OP agent layer was obtained. Reheat and anneal the preforming 3 which prepared this OP agent layer at 110 degrees C, and preforming temperature is made into 90 degrees C (extension temperature) at homogeneity. Extension rod pressure; Extension blow molding is carried out by 7 kgf/cm<sup>2</sup>, primary blow; 5 kgf/cm<sup>2</sup> and 0.5s, and secondary blow; 15 kgf/cm<sup>2</sup> and 3s. The container 1 ( drawing 1 ) which has antibacterial [ with the thin film-ized OP agent layer 10 extended by the 300ml outside with 1.3 times as many vertical draw magnification as this, the horizontal draw magnification of 2.6 times, a container height / of 150mm /, and a diameter of 65mm ] was obtained. This container 1 of the appearance was transparent, and its OP agent layer was also uniform, and it turned into a container with a thickness of 0.6mm.

[0021] To [example 1 of comparison] PET (IV=0.70), addition of the same antimicrobial agent A as the above-mentioned example 1 was carried out 0.5% of the weight (weight % to PET) directly, it fabricated by the same process condition as the above-mentioned example 1, and 3.4mm in a flange with a diameter of 27mm, drum section die length with a diameter of 25mm of 108mm, and thickness and 21g preforming were obtained to it. Reheat and anneal this preforming at 110 degrees C, and preforming temperature is made into 90 degrees C (extension temperature) at homogeneity. Extension rod pressure; Extension blow molding is carried out in secondary blow; 15 kgf/cm<sup>2</sup> and 3s for 7 kgf/cm<sup>2</sup>, primary blow; 5 kgf/cm<sup>2</sup>, and 0.5s. The 300ml antimicrobial agent content extension blow container with 1.3 times as many vertical draw magnification as this, the horizontal draw magnification of 2.6 times, a container height [ of 150mm ], and a diameter of 65mm was obtained.

[0022] The example 2 of the [example 2 of comparison] comparison performs and manufactures the same actuation as an example 1, without using an antimicrobial agent. The appearance was transparent, was uniform, and was a container with a thickness of 0.6mm. [ as well as / the obtained container / an example 1 ] [ of the coating agent ]

[0023] <<experiment approach>>

In order to check antibacterial [ of a [experiment 1] container ], the antibacterial trial to Staphylococcus aureus IFO 12732 (Staphylococcus aureus) was carried out. It is Staphylococcus aureus IFO 12732 in nutrient broth sterilized [ 500 time dilution ]. It is a fungus body 10<sup>5</sup> It suspended so that it might be set to an individual/ml, and the fungus liquid for inoculation was produced. an example 1, the example 1 of a comparison, and the example 2 of a comparison -- 0.5ml of fungus liquid for inoculation was dropped at the test piece antibacterial coat side which started the drum section of each container to 50mmx50mm, and it covered with the polyethylene film sterilized [ 45mmx45mm angle ] to it, and saved in it for 24 hours under 35 degrees C and 90% ambient atmosphere of relative humidity. The survival bacillus was washed after preservation with SCDLP (Soybean-Casein-Digest-Lecithin-Polysorbate80) bouillon (10ml), it asked for the bacterial number of survivals by the \*\*\*\* method using a standard agar medium, and the number of microorganism per specimen was computed.

[0024] In order to check antibacterial [ of a [experiment 2] container ], the antibacterial trial to Escherichia coli IFO 3972 (Escherichia coli) was carried out. It is Escherichia coli IFO 3972 in nutrient broth sterilized [ 500 time dilution ]. It is a fungus body 10<sup>5</sup> It suspended so that it might be set to an individual/ml, and the fungus liquid for inoculation was produced. an example 1, the example 1 of a comparison, and the example 2 of a comparison -- fungus liquid 0.5 ml for inoculation was dropped at the test piece antibacterial coat side which started each container drum section to 50mmx50mm, and it covered with the polyethylene film sterilized [ 45mmx45mm angle ] to it, and saved in it for 24 hours under 35 degrees C and 90% ambient atmosphere of relative humidity. The survival bacillus was washed after preservation with SCDLP (Soybean-Casein-Digest-Lecithin-Polysorbate80) bouillon (10ml), it asked for the bacterial number of survivals by the \*\*\*\* method using a standard agar medium, and the number of microorganism per specimen was computed.

[0025] <<experimental result>> The result of experiments 1 and 2 was shown in Table 1. Thus, the container of an example 1 showed antibacterial [ with number of microorganism very good at less than ten ]. On the other hand, although it was predicted that it is ineffective since the example 2 of a comparison did not use an antimicrobial agent, the thing using an antimicrobial agent of the example 1 of a comparison is also ineffective, and this is considered because the antimicrobial agent decomposed into preforming creation time with heat.

[0026]

[Table 1]

	初期菌数 (個／検体)	24時間後菌数 (個／検体)		
		実施例 1	比較例 1	比較例 2
実験 1	$2.5 \times 10^5$	10未満	$7.6 \times 10^4$	$8.2 \times 10^4$
実験 2	$3.4 \times 10^5$	10未満	$2.6 \times 10^4$	$4.5 \times 10^4$

[0027] <Example 2> Except having not used an antimicrobial agent for the container and the example 4 of a comparison which mixed the antimicrobial agent directly at the PET other than the container of the <<container creation>> example 2, and carried out preforming creation and which carried out extension blow molding to the example 3 of a comparison as an example of a comparison, the same actuation as an example 2 was performed and the container was created. Injection molding of the PP resin (MI=8, an ethylene content = 4%) was carried out with the cylinder temperature of 200 degrees C, and the die temperature of 15 degrees C, and the preforming 2 ( drawing 2 ) with a weight of 15g was obtained. By making this preforming 2 into activation, frame processing was carried out and 57 dynes cost whenever [ wetting ]. The PVA solution containing an antimicrobial agent was used as an OP agent solution 8. As an antimicrobial agent, it is the 2-n-octyl -4 which is thiazoline system drugs. - Iso thiazoline -3 - It is 2-n-octyl about the antimicrobial agent which supported ON by adsorption to the silicon dioxide. - 4 - Iso thiazoline -3 - Addition of what was set to ON (an antimicrobial agent B is called henceforth) was used and carried out 0.02% of the weight (weight % to Solid PVA). this OP agent solution 8 -- a cistern 9 -- putting in -- OP agent solution 8 -- preforming 2 -- dipping ( drawing 3 ) -- OP agent layer -- having prepared ( drawing 4 ) - - it obtained. Reheat and anneal the preforming 3 which prepared this OP agent layer at 140 degrees C, and preforming temperature is made into 115 degrees C (extension temperature) at homogeneity. Extension rod pressure; 7 kgf/cm<sup>2</sup>, primary blow; 5 kgf/cm<sup>2</sup> Extension blow molding is carried out in secondary blow; 15 kgf/cm<sup>2</sup> and 3s for 0.5s. The container 1 ( drawing 1 ) which has antibacterial [ with the thin film-ized OP agent layer 10 extended by the 300ml outside with 1.3 times as many vertical draw magnification as this, the horizontal draw magnification of 2.6 times, a bottle height / of 150mm /, and a diameter of 65mm ] was obtained. Thus, the obtained container 1 of the appearance was transparent, and its OP agent layer was also uniform, and it turned into a container with a thickness of 0.5mm.

[0028] To [example 3 of comparison] PP resin (MI=8, an ethylene content = 4%), addition of the same antimicrobial agent B as the above-mentioned example 2 was carried out 0.02% of the weight (weight % to PP resin) directly, it fabricated by the same process condition as the above-mentioned example 2, and 3.4mm in a flange with a diameter of 27mm, drum section die length with a diameter of 25mm of 108mm, and thickness and 21g preforming were obtained to it. Reheat and anneal this preforming at 140 degrees C, and preforming temperature is made into 115 degrees C (extension temperature) at homogeneity. Extension rod pressure; Extension blow molding is carried out in secondary blow; 15 kgf/cm<sup>2</sup> and 3s for 7 kgf/cm<sup>2</sup>, primary blow; 5 kgf/cm<sup>2</sup>, and 0.5s. The 300ml antimicrobial agent content extension blow container with 1.3 times as many vertical draw magnification as this, the horizontal draw magnification of 2.6 times, a bottle height [ of 150mm ], and a diameter of 65mm was obtained.

[0029] The example 4 of the [example 4 of comparison] comparison performs the same actuation as an example 1, without using an antimicrobial agent. Thus, as for the obtained container, like the example 1, the appearance was transparent, and the coating agent was also uniform and became a container with a thickness of 0.5mm.

[0030] <<experiment approach>>

The container drum section of an example 2 and the examples 3 and 4 of a comparison was put so that an antibacterial coat side might touch a culture medium in the specimen with a diameter of 10mm pierced circularly, and it was cultivated [ [experiment 3] Penicillium citrinum IFO 6352 spore suspension was sprayed on the potato dextrose agar, ] at 25 degrees C for 96 hours, and the existence of an inhibition ring was checked.

[0031] <<experimental result>> The result of experiment 3 was shown in Table 2. Thus, the container of an example 2 showed antibacterial [ very good ]. On the other hand, although it was predicted that it is ineffective since the example 4 of a comparison did not use an antimicrobial agent, the thing using an antimicrobial agent is also ineffective and this seems because the antimicrobial agent decomposed into preforming creation time with heat to be the example 3 of a comparison.

[0032]

[Table 2]

	実施例 2	比較例 3	比較例 4
カビの生育状態	阻止、円形状 (効果あり)	阻止円なし (効果なし)	阻止円なし (効果なし)

[0033] <Example 3> The container not using an antimicrobial agent was created for the container and the example 6 of a comparison which mixed the antimicrobial agent directly at the PEN resin other than the container of the <<container creation>> example 3, and carried out preforming creation and which carried out extension blow molding to the example 5 of a comparison as an example of a comparison. Injection molding of the PEN resin (IV=0.55) was carried out with the cylinder temperature of 280 degrees C, and the die temperature of 20 degrees C, and 4.5mm in a flange with a diameter of 27mm, drum section die length with a diameter of 25mm of 54mm, and thickness and the 25g preforming 2 ( drawing 2 ) were obtained. By making this preforming 2 into activation, frame processing was carried out and 58 dynes cost whenever [ wetting ]. The PVA solution containing an antimicrobial agent was used as an OP agent solution 8. As an antimicrobial agent, 0.02 % of the weight (weight % to Solid PVA) was used [ the antimicrobial agent A ] for 0.5 % of the weight (weight % to Solid PVA), and an antimicrobial agent B. This OP agent solution 8 was put into the cistern 9, preforming 2 was dipped in this OP agent solution 8 ( drawing 3 ), and the preforming 3 ( drawing 4 ) which prepared OP agent layer was obtained. Reheat and anneal the preforming 3 which prepared this OP agent layer at 110 degrees C, and preforming temperature is made into 90 degrees C (extension temperature) at homogeneity. Extension rod pressure; Extension blow molding is carried out in secondary blow; 15 kgf/cm<sup>2</sup> and 3s for 7 kgf/cm<sup>2</sup>, primary blow; 5 kgf/cm<sup>2</sup>, and 0.5s. The container 1 ( drawing 1 ) which has antibacterial [ with the thin film-ized OP agent layer 10 extended by the 800ml outside with 3.5 times as many vertical draw magnification as this, the horizontal draw magnification of 3 times, a bottle height / of 200mm /, and a diameter of 75mm ] was obtained. Thus, the obtained container of the appearance was transparent, and its OP agent layer was also uniform, and it turned into a container with a thickness of 0.4mm.

[0034] To [container of example 5 of comparison] PEN resin (IV=0.55), the same antimicrobial agents A and B as the above-mentioned example 3 were added directly (it is 0.02 % of the weight about 0.5 % of the weight and an antimicrobial agent B in an antimicrobial agent A), it fabricated by the same process condition as the above-mentioned example 3, and 4.5mm in a flange with a diameter of 27mm, drum section die length with a diameter of 25mm of 54mm, and thickness and the 25g preforming 2 ( drawing 2 R> 2) were obtained to it. Reheat and anneal this preforming 2 at 110 degrees C, and preforming temperature is made into 90 degrees C (extension temperature) at homogeneity. Extension rod pressure; Extension blow molding is carried out in secondary blow; 15 kgf/cm<sup>2</sup> and 3s for 7 kgf/cm<sup>2</sup>, primary blow; 5 kgf/cm<sup>2</sup>, and 0.5s. The 800ml antimicrobial agent content PVA coating extension blow container with 3.5 times as many vertical draw magnification as this, the horizontal draw magnification of 3 times, a bottle height [ of 200mm ], and a diameter of 75mm was obtained.

[0035] The example 6 of a [container of example 6 of comparison] comparison performs the same actuation as an example 3, without using an antimicrobial agent. Thus, as for the obtained container, like the example 3, the appearance was transparent, and the coating agent was also uniform and became a container with a thickness of 0.4mm.

[0036] <<experiment approach>>

The shampoo was put in each container of the [experiment 4] example 3 and the examples 5 and 6 of a comparison, it was actually used in the bath interior of a room, and the surface state was observed two months after.

[0037] <<experimental result>> The result of experiment 4 was shown in Table 3. Thus, the container of an example 3 showed antibacterial [ very good ]. On the other hand, although it was predicted that it is ineffective since the example 6 of a comparison did not use an antimicrobial agent, the thing using an antimicrobial agent is also ineffective and this seems because the antimicrobial agent decomposed into preforming creation time with heat to be the example 5 of a comparison.

[0038]

[Table 3]

	実施例 3	比較例 5	比較例 6
ボトル表面状態	変化なし	ぬめり、黒ずみ発生	ぬめり、黒ずみ発生

[0039] <Example 4> The container of the example 1 of a comparison and the example 2 of a comparison other than the container of the <<container creation>> example 4 was used for the experiment as an example of a comparison. Injection molding of the PET (IV=0.70) as resin was carried out with the cylinder temperature of 280 degrees C, and the die temperature of 20 degrees C, and 3.4mm in a flange with a diameter of 27mm, drum section die length with a diameter of 25mm of 108mm, and thickness and the 21g preforming 2 ( drawing 2 ) were obtained. By making this preforming 2 into activation, frame processing was carried out and 58 dynes cost whenever [ wetting ]. The same solution as an example 3 was used as an OP agent solution 8. This OP agent solution 8 was put into the cistern 9, preforming 2 was dipped in this OP agent solution 8 ( drawing 3 ), and the preforming 3 ( drawing 4 ) which prepared OP agent layer was obtained. Reheat and anneal the preforming 3 which prepared this OP agent layer at 110 degrees C, and preforming temperature is made into 90 degrees C (extension temperature) at homogeneity. Extension rod pressure; Extension blow molding is carried out in secondary blow; 15 kgf/cm<sup>2</sup> and 3s for 7 kgf/cm<sup>2</sup>, primary blow; 5 kgf/cm<sup>2</sup>, and 0.5s. The container 1 ( drawing 1 ) which has antibacterial [ with OP agent layer 10 extended by the 300ml outside with 1.3 times as many vertical draw magnification as this, the horizontal draw magnification of 2.6 times, a bottle height / of 150mm /, and a diameter of 65mm ] was obtained. Thus, the obtained container of the appearance was transparent, and its OP agent layer was also uniform, and it turned into a container with a thickness of 0.6mm.

[0040] <<experiment approach>>

The [0041] as the [experiment 5] experiment 4 [ same ] <<experimental result>> The result of experiment 5 was shown in Table 4. Thus, the container of an example 4 showed antibacterial [ very good ]. On the other hand, although it was predicted that it is ineffective since the example 2 of a comparison did not use an antimicrobial agent, the thing using an antimicrobial agent is also ineffective and this seems because the antimicrobial agent decomposed into preforming creation time with heat to be the example 1 of a comparison.

[0042]

[Table 4]

	実施例 4	比較例 1	比較例 2
ボトル表面状態	変化なし	ぬめり、黒ずみ発生	ぬめり、黒ずみ発生

[0043] <Example 5> Preforming which dipped only the regio oralis and shoulder of preforming 2 which were obtained by carrying out like the <<container creation>> example 1, and by which activation was carried out in the same OP agent solution 8 as an example 1, and prepared OP agent layer was obtained. Then, it fabricated on the same conditions as an example 1. As an example of a comparison, the container of the example 1 of a comparison and the example 2 of a comparison was used for the experiment.

[0044] <<experiment approach>>

[Experiment 6] It is Escherichia coli IFO3972 (Escherichia coli) fungus body to the drum section of each container 105 The 500 time dilution nutrient broth culture medium included an individual/ml was applied using sterilization gauze, and it washed with SCDLP bouillon (10ml) after 24-hour preservation just behind spreading (initial number of microorganism) and under 90% ambient atmosphere of 35-degree-C relative humidity, and asked for the number of survivors by the \*\*\*\* method using a standard agar medium, and the number of microorganism per specimen was searched for.

[Experiment 7] It is Staphylococcus aureus IFO12732 (Staphylococcus aureus) fungus body to the drum section of each container 105 The 500 time dilution nutrient broth culture medium included an individual/ml was applied using sterilization gauze, and it washed with SCDLP bouillon (10ml) after 24-hour preservation just behind spreading (initial number of microorganism) and under 90% ambient atmosphere of 35-degree-C relative humidity, and asked for the number of survivors by the \*\*\*\* method using a standard agar medium, and the number of microorganism per specimen was searched for.

[0045] <<experimental result>> The result of experiments 6 and 7 was shown in Table 5. Thus, the container of an example 5 showed antibacterial [ very good ]. On the other hand, although it was predicted that it is ineffective since the example 2 of a comparison did not use an antimicrobial agent, the thing using an antimicrobial agent is also ineffective and this seems because the antimicrobial agent decomposed into preforming creation time with heat to be the example 1 of a comparison.

[0046]

[Table 5]

	初期菌数 (個 / 検体)	24時間後菌数 (個 / 検体)		
		実施例 5	比較例 1	比較例 2
実験 6	$9.6 \times 10^4$	10 未満	$1.2 \times 10^5$	$1.8 \times 10^5$
実験 7	$8.6 \times 10^4$	10 未満	$1.4 \times 10^4$	$9.6 \times 10^3$

[0047]

[Effect of the Invention] Since this invention is the above configuration, it has the \*\*\*\* effectiveness taken below.

- (1) thin-film-izing of an antimicrobial agent layer [ in / by being extended / the outermost layer ] -- possible -- becoming -- moreover, an antimicrobial agent -- regular -- a list -- it looms, an antimicrobial agent is utilized for max, and increase in efficiency can be attained.
- (2) Since preforming is small compared with a container when comparison examination of the facility which prepares OP agent layer in the container after shaping considered by the Prior art, and the facility which prepares OP agent layer in preforming in this invention is carried out, a facility is small and ends. Moreover, preforming has the advantage which faces, applies for the drum section of a closed-end drum section usually carrying out the easy configuration by the shape of a cylindrical shape like a test tube compared with the container (thing especially with a complicated configuration), and preparing OP agent layer, and can hardly do unevenness.
- (3) Manufacture of the container with which resin with the high melting temperature of polyester resin etc. also has antibacterial is attained. Therefore, this invention demonstrates the outstanding practical effectiveness as the container which has antibacterial [ which is used for a shampoo, liquid detergent, etc. ], and its manufacture approach.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

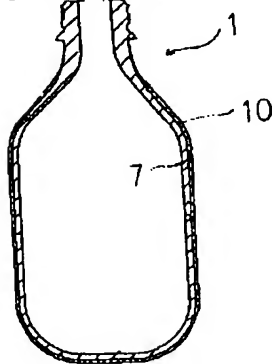
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

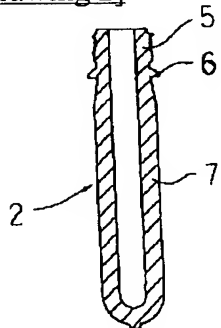
DRAWINGS

---

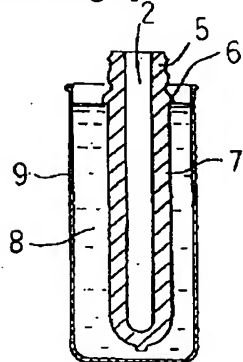
[Drawing 1]



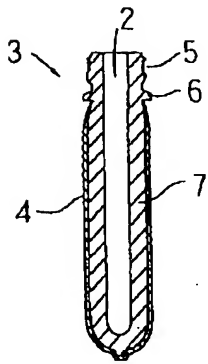
[Drawing 2]



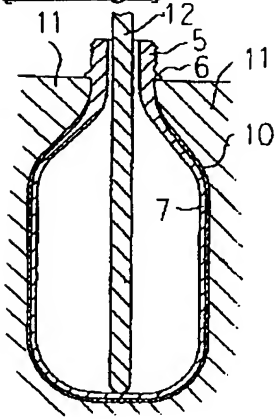
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-249922

(43)公開日 平成10年(1998)9月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 2 9 C 49/08

B 2 9 C 49/08

49/22

49/22

B 6 5 D 65/42

B 6 5 D 65/42

A

81/28

81/28

C

C 0 8 K 5/36

C 0 8 K 5/36

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-59072

(22)出願日

平成9年(1997)3月13日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 梅山 浩

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

(72)発明者 落合 信哉

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

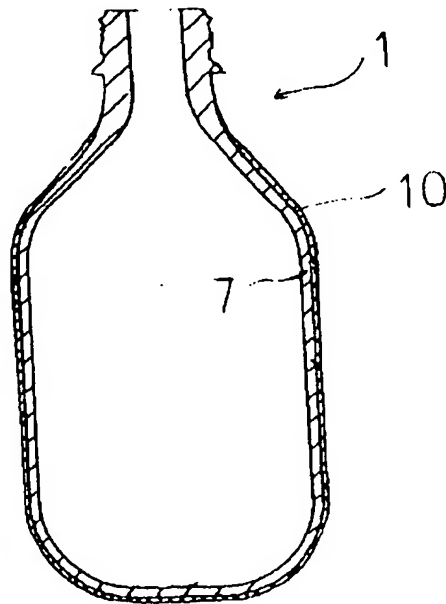
刷株式会社内

(54)【発明の名称】 抗菌性を有する容器及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】シャンプー等を収容し抗菌性を有する容器及びその製造方法に関するものであり、容器の外側に抗菌剤を含有する薄膜化したOP層を設けて抗菌剤を効率良く働かせ、又ポリエステル系樹脂等の熔融温度の高い樹脂を使用した容器においても、抗菌剤が分解することがなく、抗菌性を有する容器。

【解決手段】容器の外表面に抗菌剤を含有する薄膜化OP剤層を設けた容器であって、プリフォームの外表面に抗菌剤を含有するOP剤層を設けたプリフォームを加熱して延伸ブロー成形することによりOP剤層を薄膜化した容器。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】容器の外表面に抗菌剤を含有する薄膜化OP剤層を設けた容器であって、プリフォームの外表面に抗菌剤を含有するOP剤層を設けたプリフォームを加熱して延伸ブロー成形することによりOP剤層を薄膜化したことを特徴とする抗菌性を有する容器。

【請求項2】請求項1における抗菌性を有する容器の薄膜化OP剤層を、容器の外表面における首部あるいは底部に、または首部と底部に、設けたことを特徴とする抗菌性を有する容器。

【請求項3】プリフォームの外表面に抗菌剤を含有するOP剤をコーティングしてOP剤層を設け、該OP剤層を有するプリフォームを加熱して延伸ブロー成形して、OP剤層を薄膜化したことを特徴とする抗菌性を有する容器の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シャンプー、リンス、液体石鹸、洗剤などを収容し抗菌性を有する容器及びその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、浴室や洗面所等多湿条件下に置かれた場合の微生物によるぬめり、黒ずみの発生を抑制したり、容器外面に付着した病原性大腸菌、メシチリン耐性黄色ブドウ球菌などの有害微生物に対して抗菌性を有する容器及びその製造方法に係わるものである。

## 【0002】

【従来の技術】容器を浴室や洗面所等多湿条件下に置かれた場合に容器の外表面に発生する微生物によるぬめり、黒ずみを抑制したり、又、容器の外表面に付着した病原性大腸菌、メシチリン耐性黄色ブドウ球菌などの有害微生物に対し抗菌作用を持たせる為に、容器の樹脂内に抗菌剤を含有させることが行われている。抗菌剤としてはベンザルコニウムイオンやセチルピリジニウムイオンなど四級アンモニウム系薬剤、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン等のチアゾリン系薬剤、オルトフェニルフェノール(OPP)等のフェノール系薬剤、チアベンダゾール(TBZ)、ジンクピリチオン(ZPT)等である。これらの容器はダイレクトブロー成形法、あるいは容器の前駆体であるプリフォームを作成しておいて、このプリフォームを再加熱して、金型内に挿入後、空気を吹き込む(ブロー)ブロー成形で容器を作るコールドパリソンプロー成形法で作られる。抗菌剤を含有させない容器の樹脂としてはポリオレフィン樹脂が使用され、最近では、ポリエステル系樹脂が使用されることが多くなっている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、抗菌剤を含有させた容器において、容器の樹脂層全体に抗菌剤が分散して含有されており、抗菌剤の働きが無駄になっているので、容器を多層容器にして、最外層を形成する樹脂

層だけに抗菌剤を添加し抗菌剤を無駄にしないことも行われている。しかし、このようにしても、最外層がある程度の厚みがあると、最外層の内側部分の抗菌剤は機能を発現できず、無駄になっている。通常のブロー成形では、最外層の層比設定は通常10%程度であり、これよりも層比を下げようとする、膜切れを生じ、抗菌剤層が存在しない部分が生じるため、薄くする為に限界があった。この為に、抗菌剤層を薄膜化して抗菌剤を効率良く働かせることが望まれていた。

10 【0004】又、樹脂中に抗菌剤を含有させてブロー成形を行おうとすると、抗菌剤の耐熱性が問題になり、ポリエステル系樹脂等の熔融温度の高い樹脂では抗菌剤を使えないという問題点があった。即ち、抗菌剤の耐熱温度(抗菌成分の分解されない温度)は230℃程度以下である。ポリオレフィン樹脂においては、ダイレクトブロー成形法ではブロー成形温度は180℃~230℃程度であり、コールドパリソンプロー成形法においては、プリフォーム成形温度、ブロー成形温度とも180℃~230℃より低い温度で成形されるので、抗菌成分は分解してしまうことがない。ところが、ポリエステル系樹脂においては、たとえばポリエチレンテレフタレート

20 (PET)樹脂においては、ダイレクトブロー成形法では、成形温度が260℃(通常260℃以上から300℃迄)以上であり、コールドパリソンプロー成形法においても、ブロー成形温度は230℃以下であるけれども、プリフォーム成形温度は260℃以上であり、上記抗菌剤を添加すると、抗菌成分は分解してしまう。

【0005】一方、樹脂中に抗菌剤を含有させた樹脂層を外表面に設けたプリフォームを成形した容器ではなく、成形された容器の外表面に抗菌剤を含有した塗料を塗布して使用することが考えられる。しかし、成形された容器の形状が複雑であると塗りむらができる。

【0006】上記問題点を鑑み、本発明は、容器の外側に抗菌剤を含有する薄膜化したOP層を設けて抗菌剤を効率良く働かせ、ポリエステル系樹脂等の熔融温度の高い樹脂を使用した容器においても、抗菌剤が分解することがなく、抗菌性を有する容器及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

40 【課題を解決するための手段】本発明に於いて上記課題を達成するため、まず請求項1においては、容器の外表面に抗菌剤を含有する薄膜化OP剤層を設けた容器であって、プリフォームの外表面に抗菌剤を含有するOP剤層を設けたプリフォームを加熱して延伸ブロー成形することによりOP剤層を薄膜化したことを特徴とする抗菌性を有する容器としたものである。

【0008】また請求項2においては、請求項1における抗菌性を有する容器の薄膜化OP剤層を、容器の外表面における首部あるいは底部に、または首部と底部に、設けたことを特徴とする抗菌性を有する容器としたもの

である。

【0009】また請求項3においては、プリフォームの外表面に抗菌剤を含有するOP剤をコーティングしてOP剤層を設け、該OP剤層を有するプリフォームを加熱して延伸ブロー成形して、OP剤層を薄膜化したことを特徴とする抗菌性を有する容器の製造方法としたものである。

【0010】本発明の手段を取ったことにより、コールドパリソン法にて、プリフォーム上に抗菌剤を含有したOP剤層を設けたプリフォームを延伸ブローすることにより、抗菌剤層の薄膜化が可能になり、抗菌剤の無駄がなく有効利用できる。又、コールドパリソン法はブロー成形温度が、ダイレクトブロー成形の成形温度より低くできることに着目したものであり、ポリエステル系樹脂等の熔融温度の高い樹脂でも、プリフォームを通常の成形温度（抗菌剤の耐熱温度より高い）で作成し、プリフォームに浸漬法などのコーティングで抗菌剤を含有するOP剤層を設けて、このプリフォームを再加熱（抗菌剤の耐熱温度より低い）してブロー成形することにより、抗菌性を有する容器を製造することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態につき説明する。本発明の抗菌性を有する容器を製造方法について、図を用いて詳細を説明する。図1は、最終製品である抗菌性を有する容器である。図2に示すように、プリフォーム2にはネジ部5および延伸成形時のプリフォーム2支持の役割をはたすフランジ部6および有底胴部7から成る。プリフォーム2の製造方法としては射出成形、押出成形、圧縮成形あるいは機械加工等する方法が挙げられ、これらの組合せ方法でも良い。

【0012】プリフォーム2の有底胴部7の外表面をフレイム処理、コロナ処理、オゾン処理等の活性化処理を行い、抗菌剤を含有するOP剤をコーティングでき、接着性を強める為に処理を行う。

【0013】図3に示すように、この処理したプリフォーム2の表面に浸漬方法などの手段により、抗菌剤を含有するOP剤溶液8の塗布を行う。このようにして、図4に示すような抗菌剤を含有するOP剤層を設けられたプリフォーム3が得られる。

【0014】このOP剤層を設けられたプリフォーム3の延伸ブロー成形を通常の延伸ブロー成形機にて行う。まず、OP剤層を設けられたプリフォーム3を赤外線ヒータによる加熱あるいは接触加熱により加熱し、有底胴部7の表面温度を100～150℃に上昇させた後、該プリフォーム2を徐冷してPET樹脂では70～100℃、PP樹脂では110～130℃の各々の樹脂の延伸温度に温度低下させ、有底胴部7の温度分布を均一化する。しかる後、図5に示すように、延伸ロッド12および圧縮空気を併用して延伸ブロー成形を行う。このようにして、図1に示すような最終成形品（抗菌性を有する

容器）を得る。

【0015】延伸ロッドの圧力およびスピードは用いるプリフォーム2の形状および最終成形品の形状にも依存するが、通常3～20kgf/cm<sup>2</sup>の圧力および2～50cm/sのスピードで延伸ロッドを移動させることができる。用いる圧縮空気は、1次ブロー圧力および2次ブロー圧力を設定でき、1次ブロー圧力は1～10kgf/cm<sup>2</sup>、2次ブロー圧力は10～40kgf/cm<sup>2</sup>程度の圧力設定とすることができる。なお、1次ブロー圧力および2次ブロー圧力は必ずしも分ける必要があるわけではなく、単一圧力による延伸ブロー成形することもでき、成形方法を限定するものでもない。

【0016】本発明に用いられる延伸ブローボトル用の材料としては、延伸ブロー成形可能な高分子であれば良く、具体的には、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル系樹脂、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン、非晶ポリオレフィン等のポリオレフィン系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート等が挙げられる。これらのプラスチックに公知の添加剤、例えば紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤、結晶核剤、帯電防止剤等を含んだものであっても良い。

【0017】容器上に設けられる薄膜化されたOP剤層について説明する。OP剤としては、コーティングしたプリフォームを延伸ブローする際、コーティング層がひび割れたりしない延伸適性のあるものであれば良く、具体的にはポリビニルアルコール系（PVA）、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物系（EVOH）、ポリ塩化ビニリデン系（PVDC）等が挙げられる。

【0018】使用可能な抗菌剤としてはベンザルコニウムイオンやセチルピリジニウムイオンなど四級アンモニウム系薬剤、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン等のチアゾリン系薬剤、オルト-フェニルフェノール（OPP）等のフェノール系薬剤、チアベンダゾール（TBZ）、ジクピリチオン（ZPT）等であり、その他、銀又は銀イオンを含有する抗菌剤も使用することが可能であるが、これらの抗菌剤は光により変色を生じるため、容器外層に用いることは好ましくない。抗菌剤のOP剤への添加濃度は、各抗菌剤により異なるが、一例をあげれば、四級アンモニウム系抗菌剤の場合、有効成分濃度として、0.02重量%から2.5重量%程度が好ましい。また、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンやオルト-フェニルフェノールの場合は、0.01重量%から0.1重量%が適当である。

【0019】抗菌剤を含有したOP剤をコーティングする箇所は、プリフォーム2全体にすることが、ぬめり、黒ずみの発生を抑えると、いう目的から好ましいが、抗菌剤の使用量を抑えるという観点から、液だれによりぬめり、黒ずみの発生しやすい口元、首部、あるいは床、棚などに直接接触し乾燥しにくい底部等ぬめり、黒ずみ

の発生しやすい箇所に重点的にコーティングしても良い。

#### 【0020】

【実施例】以下実施例により本発明を詳細に説明する。

#### 〈実施例1〉

《容器作成》実施例1の容器の他に、比較例として、比較例1にPET樹脂に抗菌剤を直接混入してプリフォーム作成し、延伸ブロー成形した容器、比較例2に抗菌剤を使わなかった以外は実施例1と同じ操作を施して容器を作成した。PET樹脂(IV=0.70)をシリンダ

温度280℃、金型温度20℃で射出成形し、直径27mmのフランジ部6、直径25mmの有底胴部7長さ108mm、厚さ3.4mm、21gのプリフォーム2(図2)を得た。このプリフォーム2を活性化処理としてフレイム処理を施し、ぬれ度58ダインとした。OP剤溶液8として、抗菌剤入りPVA溶液を使用した。抗菌剤としては、ベンザルコニウムイオンをトリポリリン酸にイオン交換により担持した四級アンモニウム系抗菌剤をベンザルコニウムイオンとしたもの(以後、抗菌剤Aと称する)を使用し、0.5重量%(固形物PVAに対しての重量%)添加した。このOP剤溶液8を液槽9に入れ、このOP剤溶液8にプリフォーム2を浸し(図3)、引き上げて乾燥して、OP剤層を設けたプリフォーム3(図4)を得た。このOP剤層を設けたプリフォーム3を110℃で再加熱し、徐冷してプリフォーム温度を均一に90℃(延伸温度)とし、延伸ロッド圧力; 7kgf/cm<sup>2</sup>、一次ブロー; 5kgf/cm<sup>2</sup>、0.5s、二次ブロー; 15kgf/cm<sup>2</sup>、3sにて延伸ブロー成形して、縦延伸倍率1.3倍、横延伸倍率2.6倍、容器高さ150mm、直径65mmの300mlの外側に延伸された薄膜化OP剤層10を持つ抗菌性を有する容器1(図1)を得た。この容器1は、外観は透明で、OP剤層も均一で、肉厚0.6mmの容器となった。

【0021】[比較例1] PET樹脂(IV=0.70)に、上記実施例1と同じ抗菌剤Aを直接0.5重量%(PET樹脂に対する重量%)添加し、上記実施例1と同じ成形条件で成形し、直径27mmのフランジ部、直径25mmの胴部長さ108mm、厚さ3.4mm、21gのプリフォームを得た。このプリフォームを110℃で再加熱し、徐冷してプリフォーム温度を均一に90℃(延伸温度)とし、延伸ロッド圧力; 7kgf/cm<sup>2</sup>、一次ブロー; 5kgf/cm<sup>2</sup>、0.5s、二次ブロー; 15kgf/cm<sup>2</sup>、3sにて延伸ブロー成形

して、縦延伸倍率1.3倍、横延伸倍率2.6倍、容器高さ150mm、直径65mmの300mlの抗菌剤含有延伸ブロー容器を得た。

【0022】[比較例2] 比較例2は抗菌剤を使わずに、実施例1と同じ操作を施して製造したものである。得られた容器は、実施例1と同様、外観は透明で、コーティング剤も均一で、肉厚0.6mmの容器であった。

#### 【0023】《実験方法》

【実験1】容器の抗菌性を確認するため、Staphylococcus aureus IF0 12732(黄色ブドウ球菌)、に対する抗菌試験を実施した。500倍希釈滅菌済み普通ブイヨン中にStaphylococcus aureus IF0 12732菌体を10<sup>5</sup>個/mlとなるように懸濁し、接種用菌液を作製した。実施例1、比較例1、および比較例2それぞれの容器の胴部を、50mm×50mmに切り出した試験片抗菌コート面に、接種用菌液0.5mlを滴下し、45mm×45mm角滅菌済みポリエチレンフィルムで被覆し、35℃、相対湿度90%雰囲気下で24時間保存した。保存後、SCDLP(Soybean-Casein-Digest-Lecithin-Polysorbate80)ブイヨン(10ml)で生残菌を洗い取り、標準寒天培地を用いた混釈法により生残菌数を求め、検体当りの菌数を算出した。

【0024】[実験2] 容器の抗菌性を確認するため、Escherichia coli IF0 3972(大腸菌)に対する抗菌試験を実施した。500倍希釈滅菌済み普通ブイヨン中にEscherichia coli IF0 3972菌体を10<sup>5</sup>個/mlとなるように懸濁し、接種用菌液を作製した。実施例1、比較例1、および比較例2それぞれの容器胴部を、50mm×50mmに切り出した試験片抗菌コート面に、接種用菌液0.5mlを滴下し、45mm×45mm角滅菌済みポリエチレンフィルムで被覆し、35℃、相対湿度90%雰囲気下で24時間保存した。保存後、SCDLP(Soybean-Casein-Digest-Lecithin-Polysorbate80)ブイヨン(10ml)で生残菌を洗い取り、標準寒天培地を用いた混釈法により生残菌数を求め、検体当りの菌数を算出した。

【0025】《実験結果》実験1及び2の結果を表1に示した。このように、実施例1の容器は菌数が10未満で、極めて良好な抗菌性を示した。これに対し、比較例2は抗菌剤を使わないので、効果がないのは予測されたが、比較例1は、抗菌剤を使ったものでも、効果がなく、これはプリフォーム作成時に抗菌剤が熱で分解した為と思われる。

#### 【0026】

#### 【表1】

	初期菌数 (個/検体)	24時間後菌数(個/検体)		
		実施例1	比較例1	比較例2
実験1	$2.5 \times 10^5$	10未満	$7.6 \times 10^4$	$8.2 \times 10^4$
実験2	$3.4 \times 10^5$	10未満	$2.6 \times 10^4$	$4.5 \times 10^4$

## 【0027】〈実施例2〉

《容器作成》実施例2の容器の他に、比較例として、比較例3にPET樹脂に抗菌剤を直接混入してプリフォーム作成し、延伸ブロー成形した容器、比較例4に抗菌剤を使わなかった以外は実施例2と同じ操作を施して容器を作成した。PP樹脂(MI=8, エチレンコンテンツ=4%)をシリンダ温度200℃、金型温度15℃で射出成形し、重量15gのプリフォーム2(図2)を得た。このプリフォーム2を活性化処理としてフレーム処理し、ぬれ度57ダインとした。OP剤溶液8として、抗菌剤入りPVA溶液を使用した。抗菌剤としては、チアゾリン系薬剤である2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンを二酸化ケイ素に吸着により担持した抗菌剤を2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンとしたもの(以後、抗菌剤Bと称する)を使用し、0.02重量%(固形物PVAに対しての重量%)添加した。このOP剤溶液8を液槽9に入れ、OP剤溶液8にプリフォーム2を浸し(図3)、OP剤層を設けた(図4)を得た。このOP剤層を設けたプリフォーム3を140℃で再加熱し、徐冷してプリフォーム温度を均一に115℃(延伸温度)とし、延伸ロッド圧力;  $7 \text{ kgf/cm}^2$ 、一次ブロー;  $5 \text{ kgf/cm}^2$ 、0.5s、二次ブロー;  $15 \text{ kgf/cm}^2$ 、3sにて延伸ブロー成形して、縦延伸倍率1.3倍、横延伸倍率2.6倍、ボトル高さ150mm、直径65mmの300mlの外側に延伸された薄膜化OP剤層10を持つ抗菌性を有する容器1(図1)を得た。このようにして得た容器1は、外観は透明で、OP剤層も均一で、肉厚0.5mmの容器となった。

【0028】[比較例3] PP樹脂(MI=8, エチレンコンテンツ=4%)に、上記実施例2と同じ抗菌剤B\*

10 \*を直接0.02重量%(PP樹脂に対しての重量%)添加し、上記実施例2と同じ成形条件で成形し、直径27mmのフランジ部、直径25mmの胴部長さ108mm、厚さ3.4mm、21gのプリフォームを得た。このプリフォームを140℃で再加熱し、徐冷してプリフォーム温度を均一に115℃(延伸温度)とし、延伸ロッド圧力;  $7 \text{ kgf/cm}^2$ 、一次ブロー;  $5 \text{ kgf/cm}^2$ 、0.5s、二次ブロー;  $15 \text{ kgf/cm}^2$ 、3sにて延伸ブロー成形して、縦延伸倍率1.3倍、横延伸倍率2.6倍、ボトル高さ150mm、直径65mmの300mlの抗菌剤含有延伸ブロー容器を得た。

20 【0029】[比較例4] 比較例4は抗菌剤を使わずに、実施例1と同じ操作を施したものである。このようにして得た容器は、実施例1と同様、外観は透明で、コーティング剤も均一で、肉厚0.5mmの容器となった。

## 【0030】《実験方法》

30 【実験3】Penicillium citrinum IF0 6352孢子懸濁液をポテトデキストロース寒天培地上に噴霧し、実施例2、比較例3及び4の容器胴部を直径10mmの円形に打ち抜いた検体を、培地と抗菌コート面が接するように乗せ、25℃で96時間培養し、阻止円の有無を確認した。

【0031】《実験結果》実験3の結果を表2に示した。このように、実施例2の容器は、極めて良好な抗菌性を示した。これに対し、比較例4は抗菌剤を使わないので、効果がないのは予測されたが、比較例3のように、抗菌剤を使ったものでも、効果がなく、これはプリフォーム作成時に抗菌剤が熱で分解した為と思われる。

## 【0032】

## 【表2】

	実施例2	比較例3	比較例4
カビの生育状態	阻止、円形状 (効果あり)	阻止円なし (効果なし)	阻止円なし (効果なし)

## 【0033】〈実施例3〉

《容器作成》実施例3の容器の他に、比較例として、比較例5にPEN樹脂に抗菌剤を直接混入してプリフォーム作成し、延伸ブロー成形した容器、比較例6に抗菌剤を使わなかった容器を作成した。PEN樹脂(IV=

50 0.55)をシリンダ温度280℃、金型温度20℃で射出成形し、直径27mmのフランジ部、直径25mmの胴部長さ54mm、厚さ4.5mm、25gのプリフォーム2(図2)を得た。このプリフォーム2を活性化処理としてフレーム処理し、ぬれ度58ダインとした。

OP剤溶液8として、抗菌剤入りPVA溶液を使用した。抗菌剤としては、抗菌剤Aを0.5重量%（固形物PVAに対する重量%）と、抗菌剤Bを0.02重量%（固形物PVAに対する重量%）とを使用した。このOP剤溶液8を液槽9に入れ、このOP剤溶液8にプリフォーム2を浸し（図3）、OP剤層を設けたプリフォーム3（図4）を得た。このOP剤層を設けたプリフォーム3を110℃で再加熱し、徐冷してプリフォーム温度を均一に90℃（延伸温度）とし、延伸ロッド圧力；7kgf/cm<sup>2</sup>、一次ブロー；5kgf/cm<sup>2</sup>、0.5s、二次ブロー；15kgf/cm<sup>2</sup>、3sにて延伸ブロー成形して、縦延伸倍率3.5倍、横延伸倍率3倍、ボトル高さ200mm、直径75mmの800mlの外側に延伸された薄膜化OP剤層10を持つ抗菌性を有する容器1（図1）を得た。このようにして得た容器は、外観は透明で、OP剤層も均一で、肉厚0.4mmの容器となった。

【0034】〔比較例5の容器〕PEN樹脂（IV=0.55）に、上記実施例3と同じ抗菌剤A、Bを直接（抗菌剤Aを0.5重量%、抗菌剤Bを0.02重量%）添加し、上記実施例3と同じ成形条件で成形し、直径27mmのフランジ部、直径25mmの胴部長さ54mm、厚さ4.5mm、25gのプリフォーム2（図2）を得た。このプリフォーム2を110℃で再加熱

\*し、徐冷してプリフォーム温度を均一に90℃（延伸温度）とし、延伸ロッド圧力；7kgf/cm<sup>2</sup>、一次ブロー；5kgf/cm<sup>2</sup>、0.5s、二次ブロー；15kgf/cm<sup>2</sup>、3sにて延伸ブロー成形して、縦延伸倍率3.5倍、横延伸倍率3倍、ボトル高さ200mm、直径75mmの800mlの抗菌剤含有PVAコーティング延伸ブロー容器を得た。

【0035】〔比較例6の容器〕比較例6は抗菌剤を使わずに、実施例3と同じ操作を施したものである。このようにして得た容器は、実施例3と同様、外観は透明で、コーティング剤も均一で、肉厚0.4mmの容器となった。

【0036】《実験方法》

【実験4】実施例3、比較例5および6の容器それぞれに、シャンプーを詰め、実際に浴室内で使用し、2ヵ月後に、表面状態を観察した。

【0037】《実験結果》実験4の結果を表3に示した。このように、実施例3の容器は、極めて良好な抗菌性を示した。これに対し、比較例6は抗菌剤を使わないので、効果がないのは予測されたが、比較例5のように、抗菌剤を使ったものでも、効果がなく、これはプリフォーム作成時に抗菌剤が熱で分解した為と思われる。

【0038】

【表3】

	実施例3	比較例5	比較例6
ボトル表面状態	変化なし	ぬめり、黒ずみ発生	ぬめり、黒ずみ発生

【0039】〈実施例4〉

《容器作成》実施例4の容器の他に、比較例として、比較例1と比較例2の容器を実験に使用した。樹脂としてのPET（IV=0.70）をシリンダ温度280℃、金型温度20℃で射出成形し、直径27mmのフランジ部、直径25mmの胴部長さ108mm、厚さ3.4mm、21gのプリフォーム2（図2）を得た。このプリフォーム2を活性化処理としてフレーム処理し、ぬれ度58ダインとした。OP剤溶液8として、実施例3と同じ溶液を使用した。このOP剤溶液8を液槽9に入れ、このOP剤溶液8にプリフォーム2を浸し（図3）、OP剤層を設けたプリフォーム3（図4）を得た。このOP剤層を設けたプリフォーム3を110℃で再加熱し、徐冷してプリフォーム温度を均一に90℃（延伸温度）とし、延伸ロッド圧力；7kgf/cm<sup>2</sup>、一次ブロー；5kgf/cm<sup>2</sup>、0.5s、二次ブロー；15k

30 g f / c m <sup>2</sup> 、 3 s にて延伸ブロー成形して、縦延伸倍率1.3倍、横延伸倍率2.6倍、ボトル高さ150mm、直径65mmの300mlの外側に延伸されたOP剤層10を持つ抗菌性を有する容器1（図1）を得た。このようにして得た容器は、外観は透明で、OP剤層も均一で、肉厚0.6mmの容器となった。

【0040】《実験方法》

【実験5】実験4に同じ

【0041】《実験結果》実験5の結果を表4に示した。このように、実施例4の容器は、極めて良好な抗菌性を示した。これに対し、比較例2は抗菌剤を使わないので、効果がないのは予測されたが、比較例1のように、抗菌剤を使ったものでも、効果がなく、これはプリフォーム作成時に抗菌剤が熱で分解した為と思われる。

【0042】

【表4】

	実施例 4	比較例 1	比較例 2
ボトル表面状態	変化なし	ぬめり、黒ずみ発生	ぬめり、黒ずみ発生

## 【0043】〈実施例5〉

《容器作成》実施例1のようにして得られた活性化処理されたプリフォーム2の口部と肩部だけを、実施例1と同じOP剤溶液8に浸してOP剤層を設けたプリフォームを得た。この後、実施例1と同じ条件で成形した。比較例として、比較例1と比較例2の容器を実験に使用した。

## 【0044】《実験方法》

【実験6】それぞれの容器の胴部にEscherichia coli 1 F03972（大腸菌）菌体を $10^5$ 個/ml含む500倍希釈普通ブイヨン培地を滅菌ガーゼを用いて塗布し、塗布直後（初期菌数）および35℃相対湿度90%雰囲気下で24時間保存後、SCDLPブイヨン（10ml）で洗い取り、標準寒天培地を用いた混釈法により生存菌数を求め、検体当たりの菌数を求めた。

\*【実験7】それぞれの容器の胴部にStaphylococcus aureus 1F012732（黄色ブドウ球菌）菌体を $10^5$ 個/ml含む500倍希釈普通ブイヨン培地を滅菌ガーゼを用いて塗布し、塗布直後（初期菌数）および35℃相対湿度90%雰囲気下で24時間保存後、SCDLPブイヨン（10ml）で洗い取り、標準寒天培地を用いた混釈法により生存菌数を求め、検体当たりの菌数を求めた。

【0045】《実験結果》実験6、7の結果を表5に示した。このように、実施例5の容器は、極めて良好な抗菌性を示した。これに対し、比較例2は抗菌剤を使わないので、効果がないのは予測されたが、比較例1のように、抗菌剤を使ったものでも、効果がなく、これはプリフォーム作成時に抗菌剤が熱で分解した為と思われる。

## 【0046】

\*【表5】

	初期菌数 (個/検体)	24時間後菌数(個/検体)		
		実施例 5	比較例 1	比較例 2
実験 6	$9.6 \times 10^4$	10未満	$1.2 \times 10^5$	$1.8 \times 10^5$
実験 7	$8.6 \times 10^4$	10未満	$1.4 \times 10^4$	$9.6 \times 10^3$

## 【0047】

【発明の効果】本発明は、以上の構成であるから、下記に示す如き効果がある。

(1) 延伸されることにより、最外層における抗菌剤層の薄膜化が可能になり、又抗菌剤が規則正しく並び、浮き出てきて、抗菌剤を最大に活用して効率化が図れる。

(2) 従来の技術で考えられた成形後の容器にOP剤層を設ける設備と、本発明におけるプリフォームにOP剤層を設ける設備を比較検討すると、容器に比べてプリフォームは小さいので、設備が小さくて済む。又、プリフォームは容器（特に形状が複雑なもの）に比べて通常有底胴部の胴部が試験管のように円筒形状で簡単な形状をしており、OP剤層を設けるに際して塗りむらが殆ど出来ない利点がある。

(3) ポリエステル樹脂等の熔融温度の高い樹脂でも、抗菌性を有する容器が製造可能となる。従って、本発明はシャンプー、液体洗剤等に用いる抗菌性を有する容器及びその製造方法として、優れた実用上の効果を発揮する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示す抗菌剤を含有する延伸さ

30 れて薄膜化OP剤層を設けられた抗菌性を有する容器の断面図である。

【図2】本発明の実施例を示すプリフォームの断面図である。

【図3】本発明の実施例を示す活性化処理後のプリフォームをOP剤溶液に浸漬している状態を示す説明図である。

【図4】本発明の実施例を示すOP剤層を設けられたプリフォームの断面図である。

40 【図5】本発明の実施例を示すOP剤層を設けられたプリフォームを延伸ブローする状態の断面図である。

## 【符号の説明】

- 1 …抗菌性を有する容器
- 2 …プリフォーム
- 3 …OP剤層を設けられたプリフォーム
- 4 …OP剤層
- 5 …ネジ部
- 6 …フランジ部
- 7 …有底胴部
- 8 …OP剤溶液
- 9 …液槽

(8)

特開平10-249922

14

13

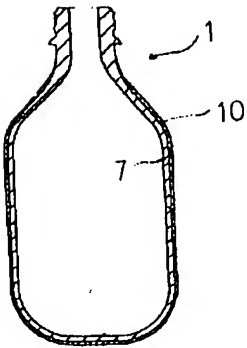
10 ...薄膜化OP剤層

11 ...金型

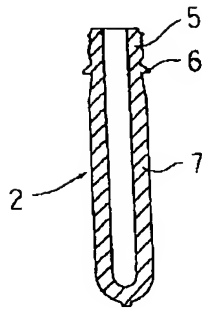
\* 12 ...延伸ロッド

\*

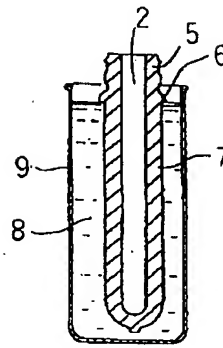
【図1】



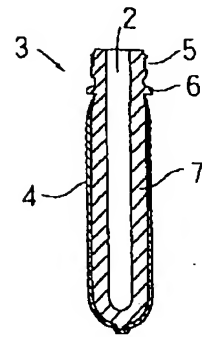
【図2】



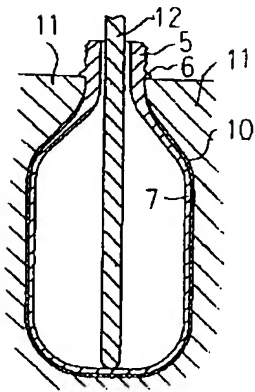
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 L 23/10

// B 6 5 D 1/02

B 2 9 L 22:00

識別記号

F I

C 0 8 L 23/10

B 6 5 D 1/02

B